

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-26060

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 7/18	K C L			
C 0 8 F 2/44	M C Q			
	M D H			
C 0 8 K 9/06	K C Q			
G 0 3 F 7/004	5 0 1			

審査請求 有 請求項の数 5 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-196691

(22) 出願日 平成5年(1993)7月15日

(71) 出願人 000215903

帝人製機株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目9番1号

(72) 発明者 田村 順一

東京都日野市多摩平7丁目24番11号

(74) 代理人 弁理士 中島 幹雄

(54) 【発明の名称】 光学的立体造形用樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 造形取り扱い上好ましい粘度を有し、十分高い機械的特性かつ体積収縮率が小さい優れた光学的立体造形物を形成し得る。

【構成】 本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、液状光硬化性樹脂に平均粒径3~70 $\mu$ mの有機高分子固体微粒子及びまたは平均粒径3~70 $\mu$ mの無機固体微粒子をそれぞれ5~70容量%配合してなるもので、有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子がアミノシラン、エポキシシラン、アクリルシランの少なくとも1種以上のシランカップリング剤で処理したものが好ましく、また有機高分子固体微粒子が1~10重量%のアクリル酸系化合物を共重合したポリエチレン固体微粒子であることが好ましい。本発明の光学的立体造形用樹脂組成物の粘度は、好ましくは5,000cps~100,000cpsが目安となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液状光硬化性樹脂に平均粒径3～70 μmの有機高分子固体微粒子及びまたは平均粒径3～70 μmの無機固体微粒子をそれぞれ5～70容量%配合してなる光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項2】 有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子がアミノシラン、エポキシシラン、アクリルシランの少なくとも1種以上のシランカップリング剤で処理したものであることを特徴とする請求項1に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項3】 液状光硬化性樹脂がエチレン系不飽和化合物を主体としたものからなり、かつ有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子がアクリルシラン系シランカップリング剤で処理したものであることを特徴とする請求項1に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項4】 液状光硬化性樹脂がエポキシ系不飽和化合物を主体としたものからなり、かつ有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子がエポキシシラン系シランカップリング剤で処理したものであることを特徴とする請求項1に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項5】 有機高分子固体微粒子が1～10重量%のアクリル酸系化合物を共重合したポリエチレン固体微粒子であることを特徴とする請求項1乃至請求項4に記載のいずれかの光学的立体造形用樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、活性エネルギー線硬化型の光学的立体造形用樹脂組成物に関し、特に硬化前後の体積収縮率の低い寸法精度に優れ、機械的物性並びに耐熱性に優れた光学的立体造形用樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】特開昭56-144478号公報に於いて、光硬化性樹脂に必要量の光エネルギーを供給することによって立体的造形物を供給する方法が開示され、更に特開昭60-247515号公報により基本的実用方法が提案された。その後同様のまたは改良された技術が特開昭62-35966号公報、特開平1-204915号公報、特開平2-113925号公報、特開平2-145616号公報、特開平2-153722号公報、特開平3-15520号公報、特開平3-21432号公報、特開平3-41126号公報等を開示されている。

【0003】該光学的立体造形法の代表的な例は、容器に入れた液状光硬化性樹脂の液面に所望のパターンが得られるようにコンピューターで制御された紫外線レーザーを選択的に照射して所定厚みに硬化し、ついで該硬化層の上に1層分の液上樹脂を供給し、同様に紫外線レーザーで前記と同様に照射硬化させ、連続した硬化層を得る積層操作を繰り返すことによって最終的に立体造形物を得る方法である。この光学的立体造形法は、製造する

造形物の形状がかなり複雑であっても、容易に比較的短時間に得ることが出来るため最近特に注目を集めている。

【0004】従来、該光学的立体造形法に用いられている光硬化性樹脂としては、変性ポリウレタン(メタ)アクリレート、オリゴエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、感光性ポリイミド、アミノアルキド等があげられ、又最近では特開平1-204915号公報、特開平1-213304号公報、特開平2-28261号公報、特開平2-75617号公報、特開平2-145616号公報、特開平3-104626号公報、特開平3-114732号公報及び特開平3-114733号公報等に各種改良技術が開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】該光学的立体造形法においては、用いられる光硬化性樹脂としては取扱性、造形速度、造形精度等の観点から、樹脂粘度が比較的低いこと、成形物の寸法精度の観点から硬化時の体積収縮率が低いこと、得られた造形物の機械的物性が十分高いことが要求されるばかりではなく、最近では用途に応じて耐熱性が高いことが求められている。

【0006】しかしながら、前記従来の液状光硬化性樹脂は、いずれもこれらの諸特性、特段寸法精度において必ずしも満足すべきものは提供されなかった。そこで、本発明者は、前記の諸特性についての改良研究を鋭意続けた結果、液状の光硬化性樹脂に所定の有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子を配合したところ、機械的剛性が著しく向上するのみならず体積収縮率が予想を遙に越えて低下することを見出し、ここに本発明を完成したものである。したがって、本発明の目的は造形取り扱い上好ましい粘度を有し、充分高い機械的特性を有し、かつ耐熱性に優れると共に体積収縮率が小さく、したがって寸法精度に優れた立体造形物を提供し得る光学的立体造形用樹脂組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の各発明によりそれぞれ達成される。

(1) 液状光硬化性樹脂に平均粒径3～70 μmの有機高分子固体微粒子及びまたは平均粒径3～70 μmの無機固体微粒子をそれぞれ5～70容量%配合してなる光学的立体造形用樹脂組成物。

【0008】(2) 有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子がアミノシラン、エポキシシラン、アクリルシランの少なくとも1種以上のシランカップリング剤で処理したものであることを特徴とする前記(1)に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【0009】(3) 液状光硬化性樹脂がエチレン系不飽和化合物を主体としたものからなり、かつ有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子がアクリルシラン系

シランカップリング剤で処理したものであることを特徴とする前記(1)に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【0010】(4)液状光硬化性樹脂がエポキシ系不飽和化合物を主体としたものからなり、かつ有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子がエポキシシラン系シランカップリング剤で処理したものであることを特徴とする前記(1)に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【0011】(5)有機高分子固体微粒子が1~10重量%のアクリル酸系化合物を共重合したポリエチレン固体微粒子であることを特徴とする前記(1)乃至(4)に記載のいずれかの光学的立体造形用樹脂組成物。

【0012】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明に使用される光学的立体造形用樹脂組成物は、有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子を有することにより機械的剛性、耐熱性が優れると共に体積収縮率が予想を遙に越えて小さいものが得られ、したがって寸法精度が一段と優れた立体造形物が得られる。このことは本発明において、光学的立体造形物の幅広い新規用途展開を可能とするものである。

【0013】ここで「有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子を有する」において、「及びまたは」とは有機高分子固体微粒子と無機固体微粒子とが一緒に有する場合と有機高分子固体微粒子と無機固体微粒子のうち、いずれかが単独に有する場合との両方の態様の意味に使用している。

【0014】本発明に使用される有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子は、それぞれ平均粒径が3~70 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは10~60 $\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは15~50 $\mu\text{m}$ の範囲である。またこの場合、有機高分子固体微粒子と無機固体微粒子との粒径は、同じものを使用しても異なったものを使用してもよく、好ましくは同程度の粒径のものがよい。

【0015】これらの固体微粒子の平均粒径が3 $\mu\text{m}$ より小さい場合にはいたずらに樹脂粘度の増大がみられ、所望する割合に配合することができず、また反面その平均粒径が70 $\mu\text{m}$ より大きい場合には照射に際し活性エネルギーの散乱が起こり造形物の精度が低下する。本発明に使用される有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子の配合割合は、それぞれ5~70容量%であり、好ましくは10~55容量%である。

【0016】これらの有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子の配合割合が、それぞれ5容量%より少ない場合には本発明の効果が十分発現されず、一方その配合割合が、70容量%を越える場合には、光学的立体造形用樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎ、その結果得られた造形物の機械的強度の低下がみられ好ましくないばかりか造形操作上の困難性があり好ましくない。本発明の光学的立体造形用樹脂組成物の粘度は、好ましくは

5,000cps~100,000cpsが目安となる。

【0017】本発明において、有機高分子固体微粒子と無機固体微粒子との割合は、これらを混合する場合には、9:1~1:9の範囲で任意に調整することができる。好ましくは8:2~2:8である。本発明に用いられる有機高分子固体微粒子としては、架橋ポリスチレン系高分子、架橋型ポリメタアクリレート系高分子、ポリエチレン系高分子、ポリプロピレン系高分子等が好ましいものの代表として挙げられ、また本発明に用いられる無機固体微粒子としては、ガラスビーズ、タルク微粒子、酸化珪素微粒子等がその代表的例として挙げられるが、有機高分子固体微粒子及び無機固体微粒子の例は、これらに限定されるものではなく、その他多くのものが用いられる。

【0018】本発明に使用される有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子は、シランカップリング剤によって処理されたものを用いることが好ましく、このようなシランカップリング剤で処理した有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子を用いるときは、特段機械的強度の優れた好ましいものが得られる。本発明に用いられるシランカップリング剤としては、アミノシラン、エポキシシラン、アクリルシラン等が好ましく用いられるが、このシランカップリング剤の種類の効果は用いられる液状光硬化性樹脂によって異なり、例えば液状光硬化性樹脂としてビニル系不飽和化合物を用いる場合にはアクリルシラン系シランカップリング剤が最も好ましく、また液状光硬化性樹脂としてエポキシ系化合物を用いる場合にはエポキシシラン系シランカップリング剤を用いるのが最も効果的である。

【0019】更に有機高分子固体微粒子として、ポリエチレン系高分子、ポリプロピレン系高分子等を用いる場合には、これらの固体微粒子を少なくとも1~10重量%、好ましくは5~8重量%のアクリル酸系化合物を共重合したものを採用する方が好ましい結果を得ることができる。このアクリル酸系化合物が1重量%より少ないときは、シランカップリング剤の処理により発現される機械的強度の効果が殆どなく、またアクリル酸系化合物が10重量%を越えても、効果上あまり変わらない。

【0020】本発明に用いられる液状光硬化性樹脂は、重合性のビニル系化合物、エポキシ系化合物等のいずれでもよく、単官能性化合物、多官能性化合物のいずれのモノマー及びまたはオリゴマーが用いられる。これらの単官能性化合物、多官能性化合物は、特に限定されるものではなく、以下に液状光硬化性樹脂の代表的なものを挙げる。

【0021】〔重合性のビニル系化合物〕

1) 単官能性化合物としては、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタアクリレート、ジクロペンテニルアクリレート、ボルニルアクリレート、ボルニルメタク

リレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、プロピレングリコールアクリレート、ビニルピロリドン、アクリルアミド、酢酸ビニル、スチレン等が挙げられる。

【0022】2) 多官能性化合物としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジシクロペンチルジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ジアリルフタレート等が挙げられる。

【0023】かかる単官能性化合物及び/又は多官能性化合物を1種以上を単独又は混合物の形で使用することができる。

【0024】本発明に使用されるビニル系化合物の重合開始剤としては、光重合開始剤及び熱重合開始剤が用いられるが、光重合開始剤としては、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントン、フルオレノン、ベズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、ミヒラーケトン等が代表的なものとして挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、又これらの開始剤は1種または2種以上を組み合わせ使用することも出来る。更に必要に応じてアミン系化合物等の増感剤を併用することも可能である。

【0025】また熱重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシド、アソビスイソブチロニトリル等が代表的なものとして挙げることができる。本発明に使用される重合開始剤又は熱重合開始剤の使用量は、ビニル系化合物に対してそれぞれ0.1~10重量%である。

【0026】〔エポキシ系化合物〕この代表的な例としては、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-*m*-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート等が挙げられる。これらのエポキシ系化合物を用いる場合には、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のエネルギー活性カチオン開始剤が用いられる。

【0027】本発明に用いられる液状光硬化性樹脂に

は、必要に応じて、レベリング剤、界面活性剤、有機高分子化合物、有機可塑剤、前記以外の有機又は無機の固体微粒子等の充填剤等を配合してもよい。本発明に用いられる液状光硬化性樹脂には、有機高分子固体微粒子及びまたは無機固体微粒子を任意の順序で配合することができ、必要に応じて他の成分を配合してもよく、各成分の混合方法は特に限定されるものではない。本発明の光学的立体造形用樹脂組成物を光学的立体造形する場合に使用される光は目的に応じて紫外線、可視光線、赤外線、レーザー光等が用いられる。

【0028】本発明の光学的立体造形用樹脂組成物に用いられる光学的立体造形法の代表的な方法としては、液状であるこの組成物に所望のパターンを有する硬化層が得られるように光を選択的に照射して硬化層を形成し、次いで該硬化層に未硬化液状組成物を供給し、同様に光を照射して前記の硬化層と連続した硬化層を新たに形成する積層操作を繰り返すことによって最終的に目的とする立体的造形物を得る方法である。

【0029】

【実施例】次に実施例を挙げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】合成例

(ウレタンアクリレートオリゴマーの合成) 攪拌後、冷却管及び側管付き滴下ロートを備えた5リットルの三口フラスコにイソホロンジイソシアナートを3量化したIPDIターポリマー(住友バイエル社製; ディスモジュールZ-4372) 1023gとジブチルスズラウレート0.076gを仕込み、オイルバスで内温を65℃にする。予め50℃に保温した側管付き滴下ロートにポリネオペンチレンアジペート(旭電化社製; アデカニューエースY9-10) 420.1gを仕込む。

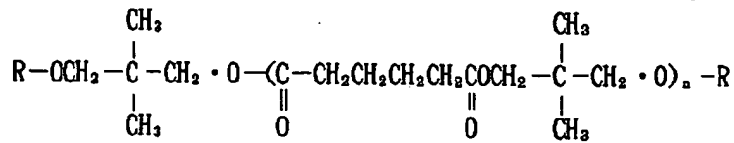
【0031】系内全体を減圧にし、窒素ガスで常圧に戻す操作を繰り返し、脱気および窒素置換を行う。系内全体を常圧にし、窒素雰囲気中フラスコ内容物の温度を65℃に保ちながら内容物を攪拌しながら滴下ロートより1時間を掛けてポリネオペンチレンアジペートを滴下する。滴下後更に1時間内容物を65℃に保ち攪拌下反応を継続する。

【0032】フラスコ内容物の温度を50℃に冷却した後、滴下ロートに2-ヒドロキシエチルアクリレート254.5gにメチルヒドロキノン0.90gを均質に溶解混合した液を仕込み、フラスコ内容物の温度が55℃を越えない範囲で素早く滴下し、その後2時間攪拌下、反応を継続する。

【0033】得られたウレタンアクリレートオリゴマーを内容物が暖かい内にフラスコより取り出す。ここで得られたウレタンアクリレートオリゴマーはIR及び元素分析の結果以下の構造式であることを確認した。

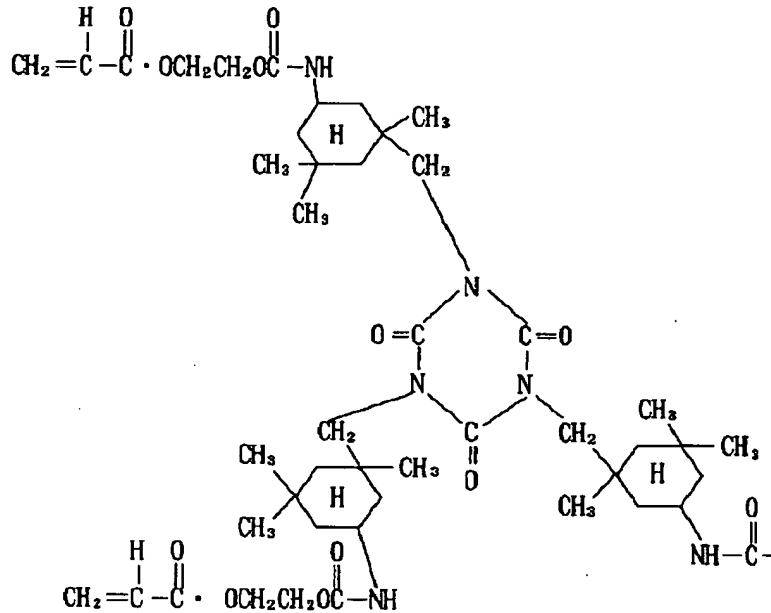
【0034】

【化1】



【0035】ここでnは平均値が4であり、またRは以下の基を表す。

\* 【0036】  
\* 【化2】



#### 【0037】実施例1

(光学的造形用組成物の調合) 攪拌機、冷却管及び側管付き滴下ロートを備えた5リットルの三口フラスコに合成例で合成したウレタンアクリレート1320g、ポリエチレングリコール200ジアクリレート(ソマール社製; サートマーSR259) 1080g及びエトキシ変性トリメチロールプロパントリアクリレート(ソマール社製; サートマーSR454) 480gを仕込み、減圧脱気窒素置換した。内容物を50℃に加熱し、約1時間攪拌混合した。

【0038】紫外線カットした環境下、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(チバカイギー社製; イルガキュア-651) 120gを添加し、完全溶解するまで混合攪拌する。得られた樹脂組成物にレベリング剤としてスーパーダインV201(竹村油脂(株)製) 14g及びアクリルシランカップリング剤で処理した平均粒径30μmのガラスビーズ6420g(樹脂組成物中50容量%)を添加し、一日室温で攪拌脱泡した。得られた光造形用樹脂組成物の粘度は25℃において14, 000cpsであった。

【0039】集束したArレーザー光(出力500mW、波長368μm)を前記の如く調合した光造形用樹脂組成物の表面に対して垂直に、所定のダンベル形状及び4.0mm×10.0mm×130mmの矩形が得られるように照射した。得られた硬化物に付着の樹脂液を

イソプロピルアルコールで洗浄除去した後、3KWの紫外線で10分間ポストキュアを行った。得られた試験片をJIS規格6911に準拠して引っ張り特性及び曲げ特性を、またJIS規格K7207に準拠して熱変形温度を測定した。更に体積収縮率は液体樹脂比重及び造形物樹脂比重を測定して求めた。以下、得られた結果を表1に示した。

#### 【0040】比較例1

攪拌機、冷却管及び側管付き滴下ロートを備えた5リットルの三口フラスコに合成例で合成したウレタンアクリレート1320g、ポリエチレングリコール200ジアクリレート(ソマール社製; サートマーSR259) 1080g及びエトキシ変性トリメチロールプロパントリアクリレート(ソマール社製; サートマーSR454) 480gを仕込み、減圧脱気窒素置換した。内容物を50℃に加熱し、約1時間攪拌混合した。

【0041】紫外線カットした環境下、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(チバカイギー社製; イルガキュア-651) 120gを添加し、完全溶解するまで混合攪拌する。得られた光造形用樹脂組成物は25℃において1550cpsであった。ここで得られた樹脂組成物を実施例1と同様に試験片を作製し、各種の物性を測定した。その結果を表1に示した。

#### 【0042】実施例2

実施例1で用いたガラスビーズに代えてアミノシラン系

シランカップリング剤で処理したガラスビーズを用いて実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調合した。実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0043】実施例3

実施例1で用いたガラスビーズに代えてエポキシシラン系シランカップリング剤で処理した平均粒径15 $\mu$ mのガラスビーズを用いた以外は、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調合した。樹脂粘度は25℃において26000cpsであった。実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0044】実施例4

実施例1で用いたガラスビーズに代えて平均粒径15 $\mu$ mのシランカップリング剤未処理のガラスビーズを用いた以外は、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調合した。樹脂粘度は25℃において25000cpsであった。実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0045】実施例5

実施例1において用いたレベリング剤であるスーパーダインV201(竹村油脂(株)製)の使用量を7g及びアクリルシランカップリング剤で処理した平均粒径30 $\mu$ mのガラスビーズの使用量を714g(樹脂組成物中10容量%)に代えて調合し、実施例1と同様にして一日室温で攪拌脱泡した。得られた光造形用樹脂組成物の粘度は25℃において1700cpsであった。実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0046】実施例6

実施例1で用いたガラスビーズに代えて平均粒径15 $\mu$ mの架橋ポリスチレンビーズ2826g(液状光硬化性樹脂組成物中50容量%)を用い、スーパーダインV201を添加しない以外は、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調合した。樹脂粘度は25℃において45000cpsであった。実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0047】実施例7

実施例6で用いた平均粒径15 $\mu$ mの架橋ポリスチレンビーズの代わりに平均粒径13 $\mu$ mの架橋ポリメタクリレート系ビーズ2826g(液状光硬化性樹脂組成物中50容量%)を用いた以外は、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調合した。樹脂粘度は25℃において30000cpsであった。実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0048】実施例8

実施例6で用いた平均粒径15 $\mu$ mの架橋ポリスチレンビーズの代わりに平均粒径30 $\mu$ mのポリエチレンビ-

ズ2358g(液状光硬化性樹脂組成物中50容量%)を用いた以外は、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調合した。樹脂粘度は25℃において25000cpsであった。実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0049】実施例9

実施例8で用いた平均粒径30 $\mu$ mのポリエチレンビーズの代わりに平均粒径6 $\mu$ mのポリエチレンビーズ2358g(液状光硬化性樹脂組成物中50容量%)を用いた以外は、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調合した。樹脂粘度は25℃において60000cpsであった。実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0050】実施例10

実施例8で用いた平均粒径30 $\mu$ mのポリエチレンビーズの代わりに平均粒径10 $\mu$ mの、アクリル酸を6重量%共重合したポリエチレンビーズ2358g(液状光硬化性樹脂組成物中50容量%)を用いた以外は、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調合した。樹脂粘度は25℃において56000cpsであった。実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0051】実施例11

実施例10で用いた平均粒径10 $\mu$ mの、アクリル酸を6重量%共重合したポリエチレンビーズの代わりにアクリルシラン系シランカップリング剤で処理した平均粒径10 $\mu$ mのアクリル酸を6重量%共重合したポリエチレンビーズ2358g(液状光硬化性樹脂組成物中50容量%)を用いた以外は、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調合した。樹脂粘度は25℃において56000cpsであった。実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0052】実施例12

実施例6で用いた平均粒径15 $\mu$ mの架橋ポリスチレンビーズの代わりにアクリルシラン系シランカップリング剤で処理した平均粒径15 $\mu$ mの架橋ポリスチレンビーズ2826g(液状光硬化性樹脂組成物中50容量%)を用いた以外は、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調合した。樹脂粘度は25℃において46000cpsであった。実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0053】実施例13

実施例7で用いた平均粒径13 $\mu$ mの架橋ポリメタクリレート系ビーズの代わりにアクリルシラン系シランカップリング剤で処理した平均粒径20 $\mu$ mの架橋ポリメタクリレート系ビーズ2826g(液状光硬化性樹脂組成物中50容量%)を用いた以外は、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調合した。樹脂粘度は25℃において33000cpsであった。実施例1と同様にし

て試験片を作製し、同様に物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0054】比較例2

実施例8において平均粒径30 $\mu$ mのポリエチレンビーズの使用量を105g(組成物中4容量%)に代えた以外は、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調査した。樹脂粘度は25 $^{\circ}$ Cにおいて3300cpsであった。実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0055】比較例3

比較例2において平均粒径30 $\mu$ mのポリエチレンビーズに代えて平均粒径6 $\mu$ mのポリスチレンビーズを用い、その使用量を7075g(組成物中75容量%)とした以外は、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調査を試みた。しかしながら、この樹脂組成物の流動性は全くなくなり光造形用樹脂組成物として採用するこ\*

\*とができなかった。

【0056】比較例4

比較例1において、合成例で合成したウレタンアクリレートを396g、サートマSR259を324g、サートマSR454を144gとり、比較例1と同様にして樹脂組成物を調査した。これにスーパーダインV201を57g添加し、更に平均粒径30 $\mu$ mのガラスビーズを5781g(樹脂組成物中75容量%)用い、実施例1と同様にして光造形用樹脂組成物を調査した。この樹脂組成物の流動性は極めて悪く、その粘度は25 $^{\circ}$ Cにおいて300,000cps以上であった。実施例1と同様にして試験片を作製し、なんとか物性を測定して、その結果を表1に示した。

【0057】

【表1】

種別	引張強度 (Kg/mm <sup>2</sup> )	引張弾性率 (Kg/mm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (Kg/mm <sup>2</sup> )	曲げ弾性率 (Kg/mm <sup>2</sup> )	体積収縮率 (%)
実施例1	3.9	594	5.8	690	3.0
比較例1	3.9	135	5.0	140	6.5
実施例2	1.1	413	2.6	472	3.3
実施例3	2.8	475	5.0	618	3.4
実施例4	1.0	267	2.5	422	3.0
実施例5	4.1	268	5.5	322	5.5
実施例6	2.1	214	3.2	246	3.0
実施例7	1.6	197	2.6	203	3.5
実施例8	1.4	64	2.1	70	2.5
実施例9	1.6	61	1.8	52	2.5
実施例10	1.5	63	2.0	65	2.1
実施例11	3.5	63	4.0	65	2.0
実施例12	3.9	214	5.2	246	3.2
実施例13	3.6	297	4.6	303	3.6
比較例2	3.6	72	4.5	110	6.3
比較例3	-	-	-	-	-
比較例4	0.1	425	0.3	430	-

【0058】表1から明らかなように、本発明の実施例の造形物の体積収縮率は、比較例1に比べて遙に小さいものが得られ、体積収縮率が大幅に改良されていることがわかる。また引張り弾性率及び曲げ弾性率が顕著に向上している。更に実施例10のポリエチレンビーズを用いるものと比較してアクリル酸を共重合したポリエチレ

ンビーズについては、体積収縮率が大幅に改良されているばかりでなく強度が著しく向上していることがわかる。

【0059】比較例1乃至2では体積収縮率が大きく寸法精度がよくないことがわかると共に比較例3の如くポリエチレンビーズの量を本願発明に係る使用量を越えて

樹脂組成物中75容量%とした場合には、樹脂混合物の流動性が全くなり造形に使用することができなかつた。更に比較例4では引張り強度及び曲げ強度に弱く実用性に乏しいものであった。

【0060】

【発明の効果】本発明の光造形用樹脂組成物は、造形取り扱い上好ましい粘度を有し、かつこの組成物から得られる光学的立体造形物は体積収縮率が小さく寸法精度に優れ、しかも十分高い機械的特性及び耐熱性を有するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027				
	5 1 5			
// B 2 9 C 67/00		2126-4F		
B 2 9 K 55:00				
63:00				



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**BEST AVAILABLE COPY**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**